

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-070724

(43)Date of publication of application : 09.03.1990

(51)Int.Cl.

C08G 69/26
C09J177/06

(21)Application number : 01-070723

(71)Applicant : UNION CAMP CORP

(22)Date of filing : 24.03.1989

(72)Inventor : HARMAN NANCY W

(30)Priority

Priority number : 88 173331 Priority date : 24.03.1988 Priority country : US

(54) VINYL-BONDING POLYAMIDE WITH LONG OPEN ASSEMBLY TIME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot melt type adhesive that has a long open assembly time and is excellent in adhesive strength by being composed of a condensation product of an acid component, which comprises polymeric fatty acid and dicarboxylic acid, and a specific amine component.

CONSTITUTION: An adhesive composition comprises a condensation product comprising equal moles of (a) an acid component composed chiefly of one or more polymeric fatty acids and one or more dicarboxylic acids and (b) an amine component composed chiefly of (i) one or more alicyclic diamines, (ii) one or more acyclic aliphatic diamines in which amine groups are coupled to odd-numbered carbon atoms on an aliphatic chain, and if necessary (iii) one or more other organic diamines. The ratio of the equivalent of the polymer fatty acids to that of the dicarboxylic acids in the acid component is preferably in the range of about 20:80-80:20. The adhesive composition is useful in obtaining adhesive strength, e.g. when bonding to a vinyl resin such as a plasticized polyvinyl chloride.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-70724

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月9日

C 08 G 69/26
C 09 J 177/06

NSA
JFY

7038-4J
7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全7頁)

⑮ 発明の名称 開放待ち時間の長いビニル接合ポリアミド

⑯ 特 願 平1-70723

⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

優先権主張 ⑱1988年3月24日⑲米国(US)⑳173331

⑳ 発 明 者 ナンシー・ダブリュ・ アメリカ合衆国 ジョージア 31404、サヴァンナ、イー
ハーマン スト・サートイーナインス・ストリート 2316

㉑ 出 願 人 ユニオン・キャンブ・ アメリカ合衆国 ニュー・ジャージー 07470-2066、ウ
コーポレイション エイン・ヴァレイ・ロード 1600

㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

開放待ち時間の長いビニル接合ポリアミド

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 1個以上の重合体脂肪酸及び1個以上のジカルボン酸から主として成る酸成分と、

(b) (i) 1個以上の環式脂肪酸ジアミン、

(ii) アミン基が脂肪酸鎖上の奇数の炭素原子に結合している1個以上の非環式脂肪酸ジアミン、及び任意に (iii) 1個以上の別の有機ジアミンから主として成るアミン成分とが実質的に等モル量から成る縮合生成物から成ることを特徴とする少なくとも45秒の長い開放待ち時間を有するポリアミドのホットメルト接着剤組成物。

(2) アミン成分の全当量に対する環式脂肪酸ジアミンの当量%が25~75%、好ましくは45~60%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(3) アミン成分の全当量に対する非環式脂肪酸ジアミン(ii)の当量%が約1~45%、好ましくは

5~25%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

(4) (a) 1個以上の重合体脂肪酸と1個以上のジカルボン酸から主として成る酸成分と、

(b) (i) アミン成分の全当量に対して25~75当量%の1個以上の環式脂肪酸ジアミンと、(ii) アミン成分の全当量に対して1~45当量%の1個以上の非環式脂肪酸ジアミンにおいてそのアミン基が脂肪酸鎖上の奇数の炭素原子と結合しているものと、任意に (iii) 残余として1個以上の別の有機ジアミンとから主として成るアミン成分とが実質的に等モル量から成ることを特徴とするホットメルト接着剤ポリアミド組成物。

(5) 環式脂肪酸ジアミンの当量%が45~60%の範囲であり及び/または非環式脂肪酸ジアミン(ii)の当量%が5~25%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

(6) 重合体脂肪酸対ジカルボン酸の当量比が20:80から80:20の範囲、好ましくは30:70から40:60の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲

第1項から第5項までのいずれか1項に記載の組成物。

(7) 重合体脂肪酸が二量体14、二量体脂肪酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の組成物。

(8) ジカルボン酸が少なくとも6個の炭素原子を有し、好ましくはアゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、及びそれらの混合物から成る部類から選ばれる直鎖状脂肪酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第7項までのいずれか1項に記載の組成物。

(9) 環式脂肪族ジアミンがピペラジンであることとを特徴とする特許請求の範囲第1項から第8項までのいずれか1項に記載の組成物。

(10) 非環式脂肪族ジアミン(ii)が2-メチル-1,5-ペンタジアミン、1,5-ジアミノペンタン及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第9項までのいずれか1項に記載のポリアミド組成物。

(11) アミン成分(iii)が含有され、アミン成分の

きる。

ホットメルト形接着剤特性を有するポリアミド組成物及びこのような組成物を製造する方法に関して当該技術において様々な内容が開示されている。開放待ち時間の長いポリ(エステル-アミド)接着剤組成物についてその内容が米国特許4,485,233に開示されている。上記米国特許は(a)10~60当量%の重合体脂肪酸と(b)40~90当量%のジカルボン酸を(c)40~90当量%の有機ジアミンと(d)10~60当量%のジオールとから成る実質的に等量のものとともに重合した生成物から成るポリ(エステル-アミド)接着剤組成物についての内容を開示している。有機ジアミン成分(c)は線状脂肪族、環状脂肪族、または芳香族ジアミンから成り、好ましいジアミンとして開示されているものは、ピペラジン、1,3-ジビペリジルプロパン、及び例えば1,3-ジアミノプロパンなどの奇数の炭素原子を有するジアミンである。

その他の先行技術の接着剤組成物の代表的なものが米国特許3,377,303及び3,444,026に記載さ

全当量に対して好ましくは10~40%の量のエチレンジアミンから成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第10項までのいずれか1項に記載のポリアミド組成物。

(12) アミン成分(b)がさらに1~20当量%のポリグリコールジアミンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載のポリアミド組成物。

(13) 特許請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載されているホットメルト形接着剤組成物を使うことを特徴とする物質の接合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はホットメルト形接着剤として有用なポリアミド組成物に関する。

接着剤組成物の重要な特性の1つはその開放待ち時間または開放時間である。開放時間とはホットメルト被覆表面が放冷されて結合し充分満足のいく接着性を保持する最大時間のことである。ポリアミド接着剤に必要な開放時間は特定の塗布によって決まるが、市販のポリアミド接着剤の場合は5秒以下から約55秒まで様々に変えることがで

れている。後者の米国特許3,444,026の組成物は二量体脂肪酸と様々なジアミン類との反応生成物から成っている。アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸を含む共重合性ジカルボン酸類も接着剤組成物の成分として開示されている。

ビニルプラスチックを接着するためのホットメルト接着剤として有用なポリアミド組成物についても米国特許3,847,875に記載されている。ビニルプラスチックは1,8-または1,9-ヘプタデカンジカルボン酸とピペラジンなどの特定の複素環式ジアミンとの反応生成物である。アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸などの共重合性ジカルボン酸類も接着剤の成分として記載されている。

これまで開放時間が長くて優れた超接合強度を有する接着剤生成物を得ることは極めて難しかった。一般に開放時間の長い接着剤は接合力が強くなく、接合力の強い接着剤の開放時間は長くない。故に、開放時間が長くその上接合力の優れた接着

剤生成物を得ることは当該技術に精通した者の最終目標である。

ところが、驚いたことには、開放待ち時間が長く、この待ち時間を延長すると接合力が徐々に減少するポリアミド接着剤組成物が、アミン基が奇数の炭素原子に結合している1個以上の非環式ジアミンを前記ポリアミドに混入することにより製造されることが判明した。特に、本発明の新規な組成物は実質的に当量の (a) 1個以上の重合性脂肪酸と1個以上のジカルボン酸とから主として成る酸成分と (b) (i) 1個以上の非環式脂肪族ジアミン、(ii) アミン基が脂肪族鎖上の奇数炭素原子と結合している1個以上の非環式脂肪族ジアミン、及び任意に (iii) 1個以上の別の有機ジアミンから主として成るアミン成分とから成る縮合生成物である。

物質を接合するための接着剤の用途も本発明の範囲である。

本発明のポリアミド組成物の成分はその製造方法と共に当該技術において周知のことである。当

ビメリン酸が挙げられる。このような好ましい酸の製造方法は周知であり、市販の品を容易に入手できる。本発明で使用される好ましいジカルボン酸は少なくとも6個の炭素原子を有する直鎖脂肪族二酸であり、さらに好ましくは6～12個の炭素原子を有するもので、例えばアゼライン酸及びセバシン酸など極めて好ましい。なお、前記酸の無水塩、エステル、酸塩化物も「ジカルボン酸」の中に含まれる。

酸成分中における当量の重合体脂肪酸対当量のジカルボン酸の割合は好ましくは約20:80から80:20の範囲内であり、さらに好ましくは約30:70～40:60の範囲である。

上に定義したように少なくとも部分的に環式脂肪族ジアミンと少なくとも部分的に非環式脂肪族ジアミンとから成るアミン成分を使用する本発明のポリアミドは当該技術で周知のものより極めて優れた特色を有し、試験で明らかのようにその組成物の開放待ち時間を長くすることができる。本発明で使用される環式脂肪族ジアミンは例えば2、

当該技術において「二量体酸」と呼ばれる重合体脂肪酸は脂肪酸の重合により生成された錯体混合物である。重合体脂肪酸の代表的なものとしてはトール油と脂肪酸を重合して得られる市販の品がある。このような重合体脂肪酸の代表的組成は次のようである：

C ₁₂ 1 塩基酸 (単量体)	0～10重量%
C ₁₂ 2 塩基酸 (二量体)	60～95 %
C ₁₂ 以上の多塩基酸 (3量体)	1～35 %

分別されていない重合体脂肪酸中の単量体、二量体、三量体の相対比は出発物質の性質及び重合条件によって左右される。脂肪酸の重合方法については、例えば米国特許3,157,681に記載がある。

本発明組成物の製造にあたって様々のジカルボン酸も重合体脂肪酸とともに使用され、脂肪族ジカルボン酸、環式脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸が挙げられる。このような酸の代表的なものとしては、2～20個の炭素原子を有する蔞酸、グルタル酸、マロン酸、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、

2-ビス-(4-アミノシクロヘキシル) (4', 4'-シクロヘキシルアミン) プロパン、イソホロンジアミン、シクロヘキサジビス-(メチルアミン)などの同素環式でもよいし、あるいは好ましくは例えばビペラジンまたは1, 3-ジビペリジプロパンなどの複素環式でもよい。

アミン成分の成分(ii)を形成する非環式脂肪族ジアミンはアミン基が脂肪族鎖上で奇数の炭素原子に結合している非環式ジアミンである。従って、例えば、1, 3, 1, 5, 1, 7, 1, 9の位置にアミン基を有するジアミンが挙げられる。脂肪族ジアミン中の炭素原子の数は利用できるものなら制限はないが、一般に3個から9個の炭素原子を有するジアミンが利用できる。適当なジアミンの特別な例としては、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンが挙げられ、好ましいジアミンとしては、1, 3-ジアミノプロパン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン (例えば、デラウエア州ウィルミントンのデュ・ボン社から発売のDytel A)、及び1, 5-ジアミノペンタンが挙げ

られる。

全アミン成分の第三成分を任意に形成する有機ジアミンとしては、約2個から20個の炭素原子を有する線状脂肪族ジアミン、環状脂肪族ジアミンまたは芳香族ジアミンが挙げられる。特に好ましいものはアルキレンジアミンである。好ましいジアミンとしては、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタンジアミン、及び1, 6-ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、好ましいものとしてはHumco DP-3695などの二量体ジアミン、及びテクサコ社発売のJeffamine(ジェファミン)登録商標D-2000及びユニオンカーバイド社発売のPolyglycol(ポリグリコール)ジアミンH-221が挙げられる。全当量のアミン成分に対して約1~20当量%のポリグリコールジアミンを混入すると組成物の低温耐衝撃性を改良できることが試験により明らかとなった。

ポリアミドの全アミン成分中の環状ジアミン(i)と非環状脂肪族ジアミン(ii)の相対当量を変えることにより下記のように測定した場合に

数の反応性カルボキシル基とアミン基が反応混合物中に存在して中性のまたはバランスのとれたポリアミドを生成する。すなわち、酸とアミンの数が実質的に等しくなるように選ばれる。カルボキシル基またはアミンのどちらかがわずかに超過してもよいが、酸とアミンの相対的割合についてここで使われるような「実質的に等モルの」という用語はこのような超過も含むものとする。カルボキシル基対アミンまたはアミン対カルボキシル基の比は酸とアミンの数が35以下、好ましくは20以下になるように0.9:1及び1.1:1に維持されるのが好ましい。アミンと酸の数は従来の滴定分析法によって測定され、生成物の1g当たりの水酸化カリウムのmgで通常表わされる。

混合した反応物を重合する技術及び一般的方法は周知のものであり、例えば米国特許3,377,303及び4,343,743を参照せよ。一般に本発明のポリアミドは樹脂反応器に反応物を前に述べた割合で充填し、混合物を無作為の重合が起こる温度まで加熱して製造される。一般に反応物は約130~160

例えば少なくとも45秒など所望の開放待ち時間を有するポリアミドを得ることができる。一般的に言って、アミン成分は約25~75%当量の環状ジアミン(i)と約1~45%当量の非環状脂肪族ジアミン(ii)から成る。好ましくは、アミン成分はまた好ましくはエチレンジアミンである有機ジアミン(iii)約10~70%当量から成る。

本発明の好ましいポリアミド組成物は、つぎの成分から成る：

I. 酸成分

30~40%当量の重合体脂肪酸、

70~60%当量のアゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸及びこれらの混合物中から選ばれるジカルボン酸。

II. アミン成分

45~60%当量のピペラジン、

5~25%当量の2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンまたは1, 5-ジアミノペンタン

10~40%当量のエチレンジアミン。

酸とアミン成分の相対的割合は実質的に等しい

でまで加熱して重合を開始し、その後は縮合による水分を留去するだけの温度に加熱する。加熱は一面に窒素ガスでおおうなど不活性ガスの雰囲気下で行われる。重合を助けるために、重合触媒を触媒の割合で添加してもよい。このような触媒の代表的なものとしては、リン酸が挙げられる。反応混合物は選ばれた粘度、例えば、190℃で500~100000 cps、好ましくは190℃で2500~25000 cpsの粘度が得られるまで加熱される。さらに、少量(0.5~10当量%)の例えばステアリン酸及びパルミチン酸など5~20個の炭素を有する飽和線状カルボン酸、または例えばフェニルベンゾートまたはトリフェニルホスファイトなど他の反応性単量体を混合物に添加し分子量及び粘度を制御する。

本発明のホットメルト形ポリアミド組成物は例えば可塑化ポリ塩化ビニルなどのビニル樹脂に接着する場合の接着強度を得るのに有利である。しかし、本発明の組成物は硬い物質あるいは柔軟性のある物質、天然の物質あるいは合成物質のいず

れを接合するためにも使用できる。革；スエード；綿；毛、絹、シサル麻、麻、ジュート、レーヨンなどの織物や不織物；ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリオレフィンなどの合成繊維を接合するためにも使用できる。また、天然ゴム、ポリウレタン、ネオプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン、ABS及び他の重合体物質にも使用できる。また、アルミニウム、スチールなど金属の硬い物質、木、紙製品、フェノール樹脂、コルク、板紙、ガラスなどをホットメルト結合するのにも同じく有用である。

ポリアミド樹脂は例えば吹付け、印刷、浸漬、展着、ロール塗装など従来のホットメルト形塗布法によって塗布され、塗膜の厚さは1ミル以下(0.025mm)から50ミル(1.3mm)の範囲である。ほとんどの構造物についてそのサブストレートの片面にだけ樹脂を塗布するが、サンドイッチ構造を形成するためには、両面へ塗布する。本発明のポリアミドはさらにホットメルト形接合に有用な様々な組成を付け加えるために他のポリアミド及び

ポリエステル接着剤樹脂と混合してもよい。本発明ポリアミドは全樹脂の0.5重量%を占めるが、他の樹脂または添加物を添加する場合は全組成物の99.9重量%を占めてもよい。

本発明の目的のために、「ホットメルト形接着剤の開放時間測定用標準試験方法提案」と言う題のASTMドラフトNo.1、1978年11月3日に記載の試験方法を使って接着剤組成物の開放待ち時間を測定できるが、その内容を参考のためにここに記載する。要するにこの試験では接着剤の被膜を溶解した状態でクラフト紙の上に流し入れる必要がある。次に紙の細片を5秒間隔で接着剤の被膜の上に置き、得られた合成物を室内条件で一定期間放置する。次に紙の細片をはがし、50%繊維引裂が観察される時間をその接着剤の開放待ち時間とする。

本発明の組成物について下記の実施例で詳細に説明するが、単に例を挙げるだけであり、これによって本発明の範囲を限定するものではない。これらの実施例の組成物はこれまで述べた一般的方法

法によって製造される。これらの実施例では、次のテストが行われる：

軟化点、リング及びボールASTM E-28

粘度(19℃)、ASTM D-1084-63、方法B

引張強さ、ASTM D-1708

伸び、ASTM D-1708

モジュラス、ASTM D-638型IV試料

ビニル T-ビニル、ASTM D-1876-72 (20℃)

低温衝撃、ASTM D-746

開放時間、前述の通り。

実施例における略語の意味は次の通りである：

EDA = エチレンジアミン

MPMD = 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン

HMMA = 1, 6-ヘキサメチレンジアミン

実施例1、2及び比較例A、B

表1は本発明による接着剤の組成と諸特性を示す。特に、奇数の炭素原子上にアミン基を有する脂肪族ジアミンを含有する組成物と含有しない組成物の比較を示す。表に示される当量%は酸の場合は全当量の酸に対する当量%であり、アミンは

全当量のアミンに対するものである。

特開平2-70724 (6)

表 1

成 分	当量%			
	実施例 1	A	2	B
重合体脂肪族*	35.00	35.00	35.00	70.98
アゼライン酸	65.00	65.00	65.00	29.02
EDA	23.63	23.63	23.63	45.93
ビヘラジン	54.34	54.34	54.34	52.57
MPMD	18.75	—	—	—
HMDA	—	18.75	—	—
1,5-ジアミノペンタン	—	—	18.75	—
物 理 的 特 性				
軟化点 ℃	138	140.5	139.5	138
粘 度 (190℃、cps)	8790	8000	7100	9000
酸 価	13.2	13.9	14.2	10
アミン価	0.4	0.8	0.8	0.6
引張強さ psi	1050	700	800	800
伸 び %	510	430	520	800
モジュラス psi	8944	6200	11100	10000
ビニル-ビール pli	35	27	33	30
開放待ち時間	300	75	570	40

* ユニダウム-14(Unidyne-14) ; ニュージャージー州ウエイン所在
のユニオン・キャンパ・コーポレーションの製品 ;
組成 : 単量体 0.4重量%、二量体35.6重量%、三量体及び
高分子 4.0重量%。

表 1 の試験結果から明らかなように、奇数の炭素原子に結合したアミン基を有する非環式ジアミンを混入すると（実施例 1 と 2 ）、偶数の炭素原子に結合したアミン基を有するジアミンを混入しているポリアミド（実施例 B））に比べて、ポリアミドの開放待ち時間が劇的に増加している。

実施例 3 ～ 7

様々な量の非環式脂肪族ジアミン（MPMD）を含有するポリアミドを製造し、該成分の混入によりポリアミドの開放待ち時間に及ぼす効果を明らかにするための試験を行った。組成物及び試験結果を表 2 に示す。

表 2

成 分	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
二量体 14	65.00	55.00	35.00	35.00	25.00
アゼライン酸	35.00	45.00	65.00	65.00	75.00
EDA	37.51	32.48	23.63	17.38	—
ビヘラジン	53.70	53.61	54.34	54.34	54.00
MPMD	4.97	9.93	18.75	25.00	42.22
物 理 的 特 性					
軟化点 ℃	140	141	138	119	96.5
粘 度 (190℃、cps)	7500	7100	8790	7600	10780
引張強さ、psi	525	600	1050	290	60
伸 び、%	600	500	510	770	900
モジュラス、psi	6200	7900	8944	3700	700
ビニル-ビール pli	33	30	35	28	40
開放待ち時間、秒	55	60	300	465	24 時間

実施例 8 ～ 11

環式ジアミンの量を様々に変えてポリアミド組成物を製造し試験した。結果を表 3 に示す。

表 3

(当量%)

成 分	実施例 8	実施例 9	実施例10	実施例11
二量体酸	35.00	35.00	35.00	35.00
アゼライン酸	65.00	65.00	65.00	65.00
EDA	26.51	21.51	17.38	11.72
ビベラジン	45.37	50.37	54.34	60.00
MPMD	25.00	25.19	25.00	25.00
物 理 的 特 性				
軟化点 ℃	141.0	128	119	105.5
粘 度 (190℃、cps)	10900	9400	7600	11200
引張強さ psi	1300	750	290	60
伸 び %	510	570	770	2800
モジュラス psi	13700	6200	3700	1100
ビニル-ビール pli	24	27	28	35
開放待ち時間、秒	480	615	465	360

実施例12～13

本発明によるポリアミドはテキサコ・ケミカル・カンパニー製造のJeffamine 登録商標D-2000と言うポリグリコールジアミンを少量混入した場合と混入しない場合のポリアミドを製造した。これらの組成及び諸特性を表4に示す。表4の資料によると、少量のポリグリコールジアミンを添加すると組成物の低温耐衝撃性を改良できることが明らかである。

表 4
当量%

成 分	実施例12	実施例13
二量体の酸	55.00	35.00
アゼライン酸	45.00	65.00
EDA	32.48	18.48
ビベラジン	53.61	53.91
MPMD	9.93	18.60
ポリグリコールジアミン	—	4.95
物 理 的 特 性		
軟化点 ℃	141	127
粘 度 190℃	7100	7150
引張強さ psi	600	250
伸 び %	500	230
モジュラス psi	7900	3600
ビニル-ビール pli	30	35
開放待ち時間、秒	60	630
低 温		
衝撃試験 -15℃	0	80
%合格 -20℃	0	40

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 淳 隆
(ほか3名)